

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И АСТРОФИЗИКА**

УДК 532.6

**О НЕКОТОРЫХ ЗАБЛУЖДЕНИЯХ И ПАРАДОКСАХ  
В ТЕРМОДИНАМИКЕ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ****В. М. Самсонов**Тверской государственный университет  
кафедра теоретической физики

На двух примерах: выводе уравнения состояния идеального парамагнетика и уравнения Рутгерса для скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе – показано, что формальное применение метода аналогий в термодинамике сложных систем может привести к парадоксам и явно ошибочным результатам.

**Ключевые слова:** *термодинамика сложных систем, идеальный парамагнетик, сверхпроводящий переход.*

**1. Введение.** Метод аналогий широко и продуктивно применяется в физике как для получения принципиально новых результатов, так и для интерпретации уже полученных иными методами. В частности, если принять, что момент инерции  $J$  является аналогом массы  $m$ , угол поворота  $\Delta\varphi$  аналогом вектора перемещения  $\Delta\vec{r}$ , а момент силы  $\vec{N}$  аналогом силы  $\vec{F}$ , то легко получить все основные соотношения динамики вращательного движения:

$$\vec{\varepsilon} = \vec{N}/J, dA = \vec{N} \cdot \overrightarrow{\Delta\varphi}, E_k = J\omega^2/2,$$

где  $\vec{\varepsilon}$  – угловое ускорение,  $dA$  – элементарная работа,  $E_k$  – кинетическая энергия,  $\omega$  – угловая скорость. В качестве второго примера можно отметить аналогию между полевой частицей – фотоном и частицей вещества. Эта аналогия позволила Л. де-Бройлю выдвинуть концепцию квантово-волнового дуализма света и вещества.

Последовательно метод аналогий в физике был рассмотрен Я.И. Френкелем [1]. Этот метод широко используется и в термодинамике сложных систем, т.е. систем с дополнительными параметрами. Но хотя методы термодинамики широко используются в физической химии, теории магнетиков и диэлектриков, в физике межфазных явлений и других разделах физики, нам известна лишь одна русскоязычная монография [2], посвященная данному направлению термодинамики. Вместе с тем, следует отметить, что основные концепции термодинамики сложных систем и соответствующие результаты достаточно полно представлены во всех более или менее современных учебниках по термодинамике [3-5].

Напомним, что простыми системами или  $p, V, T$ -системами называются термодинамические системы, характеризующимися тремя

параметрами состояния: давлением  $p$ , объемом  $V$  и абсолютной температурой  $T$ . Элементарная работа  $dA$  простой системы выражается соотношением

$$dA = pdV, \quad (1)$$

т.е. работа равна произведению интенсивного параметра  $p$  на приращение экстенсивного параметра  $V$ . В общем случае элементарная работа  $dA$  выражается суммой произведений обобщенных сил  $X_i$  на изменение сопряженных с ними обобщенных координат  $x_i$ :

$$dA = \sum X_i dx_i \quad (2)$$

Системы, характеризующиеся другими параметрами, помимо  $p$ ,  $V$  и  $T$ , называются сложными системами или системами с дополнительными параметрами. В качестве примеров можно привести следующие пары сопряженных параметров:  $-H$  и  $M$ ,  $-E$  и  $P$ ,  $-\gamma$  и  $\omega$ ,  $-\hat{\sigma}$  и  $\hat{\varepsilon}$ , где  $H$  – напряженность магнитного поля,  $M$  – намагниченность образца,  $E$  – напряженность электрического поля,  $P$  – поляризация образца,  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $\omega$  – площадь межфазной поверхности,  $\hat{\sigma}$  – тензор напряжений,  $\hat{\varepsilon}$  – тензор деформаций. Таким образом, работа намагничивания будет равна  $-HdM$ , работа поляризации  $-EdP$ , работа по изменению площади межфазной поверхности  $-\gamma d\omega$ , а работа деформации  $-V(\hat{\sigma}:\hat{\varepsilon})$ . Знак «минус» в выражениях  $dA = -HdM$  и  $dA = -EdP$  обуславливается тем, что работа по намагничиванию и поляризации реально совершается над системой, т.е.

$$dW = -dA = HdM$$

и

$$dW = -dA = EdP,$$

где  $dW$  – работа, совершаемая над системой. Знак «минус» в выражении  $dA = -\gamma d\omega$  обусловлен тем, что самопроизвольно площадь поверхности стремится не увеличиваться, а уменьшаться. Наконец, знак «минус» в выражении для работы деформации обусловлен тем, что тензор напряжений  $\hat{\sigma}$  и тензор давлений  $\hat{P}$  отличаются знаком ( $\hat{\sigma} = -\hat{P}$ ). Таким образом, на первый взгляд, все соотношения термодинамики магнетиков можно получать заменой  $p$  на  $H$  и  $V$  на  $-M$ , а соотношения термодинамики диэлектриков – заменой  $p$  на  $E$  и  $V$  на  $-P$ .

Однако, как будет показано ниже на примерах термодинамики магнетиков и сверхпроводников, такое элементарное применение метода аналогий в термодинамике сложных систем может привести к ошибочным результатам. Выяснена и причина указанного парадокса.

**2. Парадокс уравнения состояния парамагнетиков.** Если, используя метод аналогий, попытаться вывести уравнение адиабаты для идеального парамагнетика, то в уравнении адиабаты идеального газа

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (3)$$

следует произвести замены  $p \rightarrow H$ ,  $V \rightarrow -M$  или  $p \rightarrow -H$ ,  $V \rightarrow M$ , поскольку отнесение знака «минус» к обобщенной силе или обобщенной координате имеет условный характер. Тогда вместо (3) получим

$$-HM^\gamma = \text{const},$$

т.е.

$$HM^\gamma = \text{const}, \quad (4)$$

где  $\gamma = C_H/C_M$  – показатель адиабаты для магнетика (для идеального газа  $\gamma = C_p/C_v$ ).

На самом же деле уравнение (4) ошибочно, и правильный результат отвечает соотношению

$$HM^{-\gamma} = \text{const}. \quad (5)$$

Таким образом, метод аналогий приводит в данном случае к неверному уравнению. Этот факт уже отмечался ранее [3]. Согласно И.П. Базарову, замена  $p \rightarrow -H$ ,  $V \rightarrow M$  возможна лишь в дифференциальных соотношениях термодинамики, но может привести к ошибкам в интегральных соотношениях. Действительно, если воспользоваться общим интегральным соотношением адиабаты

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_X dX + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_x dx = 0,$$

то получим правильные уравнения адиабаты как для идеального газа ( $X = p$ ,  $x = V$ ), так и для идеального парамагнетика ( $X = -H$ ,  $x = M$ ). Однако причина того, что только дифференциальные соотношения термодинамики допускают применение метода аналогией остается неясной. Более того, как будет показано в следующем разделе, метод аналогий далеко не всегда применим даже к дифференциальным соотношениям термодинамики.

### 3. Парадокс в термодинамике сверхпроводящего перехода.

Покажем, что если воспользоваться методом аналогий для вывода формулы Рутгерса, описывающей скачок теплоемкости при сверхпроводящем переходе, т.е. при переходе из нормального состояния проводника в сверхпроводящее, то мы столкнёмся с еще одним парадоксом, который, на первый взгляд, представляется неразрешимым. Для описания этого парадокса остановимся сначала на выводе указанной формулы, который представлен в [3]. В [3] И.П. Базаров исходит из обобщенного уравнения Эренфеста

$$\Delta C_X = -T \left(\frac{dX}{dT}\right)^2 \cdot \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T \quad (6)$$

для скачка теплоемкости  $\Delta C_X$  при фазовом переходе второго рода. Формула (6) получается из исходного уравнения Эренфеста

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \cdot \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (7)$$

если от давления  $p$  перейти к общему обозначению обобщенной силы  $X$ , а от объема  $V$  к общему обозначению обобщенной координаты  $x$ .

Согласно [3], в уравнении Эренфеста (6) надо положить  $X = H$  и  $x = M$ . Иными словами, уравнение Эренфеста для магнитного перехода можно получить с помощью замен  $p \rightarrow H$ ,  $V \rightarrow M$  в уравнении (7), хотя, как уже отмечалось выше, аналогом  $V$  является не  $M$ , а  $-M$ , если в качестве аналога  $p$  рассматривать  $H$ .

Во внешнем магнитном поле сверхпроводник ведет себя как диамагнетик, т.е. вектор намагниченности  $\vec{M}$  направлен противоположно напряженности магнитного поля  $\vec{H}$ , причем магнитная индукция  $B_s$  внутри сверхпроводника равна нулю (эффект Мейснера):

$$B_s = H + 4\pi M_s = 0. \quad (8)$$

Здесь и в дальнейшем используется система Гаусса.

В соответствии с указанными выше заменами в уравнении Эренфеста, получаем следующее уравнение для скачка теплоемкости:

$$\Delta C = C_s - C_n = -T \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{H_c=0}^2 \cdot \Delta \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (9)$$

где  $C_s$  – теплоемкость в сверхпроводящем состоянии,  $C_n$  – теплоемкость в нормальном состоянии,  $H_c$  – критическое значение напряженности магнитного поля. Согласно (8),

$$M_s = -\frac{1}{4\pi}H, \quad \chi_s = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{4\pi},$$

где  $\chi_s$  – магнитная восприимчивость в сверхпроводящем состоянии. Поскольку магнитная восприимчивость в нормальном состоянии

$$\chi_n = \left( \frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T$$

намного порядков меньше единицы, то ею можно пренебречь по сравнению с магнитной восприимчивостью сверхпроводника. Соответственно,

$$\Delta \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M_s}{\partial H} \right)_T - \left( \frac{\partial M_n}{\partial H} \right)_T \approx -\frac{1}{4\pi}$$

и при  $H_c = 0$  получаем формулу Рутгерса

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{T_c}{4\pi} \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{H_c=0}^2, \quad (10)$$

которая предсказывает, что  $C_s > C_n$ . Этот эффект согласуется с имеющимися экспериментальными данными, и, на первый взгляд, представленный выше вывод формулы (10) безупречен. На самом же деле это далеко не так. Как во введении к данной работе, так и в главе 1 учебного пособия [3] отмечается, что для магнетика в качестве обобщенной силы  $X$  действительно выступает напряженность магнитного поля  $H$ , но в качестве сопряженной с  $X = H$  обобщенной координаты  $x$  не  $M$ , а  $-M$ . Но если вместо замен  $p \rightarrow H$ ,  $V \rightarrow M$  перейти к заменам  $p \rightarrow H$ ,  $V \rightarrow -M$ , то в правой части формулы Рутгерса изменится знак, и, соответственно, уточненный таким образом вывод

будет предсказывать неверное соотношение между теплоемкостями нормальной и сверхпроводящей фаз.

Возникший парадокс разрешается следующим образом. При выводе базовой формы (7) уравнения Эренфеста, относящейся к  $p, V, T$ -системе, использовалось не выражение для работы простой системы

$$dA = pdV,$$

а соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (11)$$

вытекающее из существования уравнения состояния  $F(p, V, T) = 0$ . Легко видеть, что соотношение (11) ковариантно по отношению к замене  $V \rightarrow -V$ . Уравнение состояния не относится к соотношениям термодинамики, хотя и широко используется в ней. Именно через уравнение состояния учитывается специфика рассматриваемой термодинамической системы. Проблема ковариантности или нековариантности как термодинамических соотношений, так и соотношений, вытекающих из уравнения соотношения, по отношению к замене  $x \rightarrow -x$ , очевидно, еще не рассматривалось ранее.

Применительно к магнетизму, вместо (11) будем иметь

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -1 \quad (12)$$

Последнее соотношение ковариантно по отношению к замене  $M \rightarrow -M$ . Следовательно, вариант (9) уравнения Эренфеста действительно надо было получать с помощью замен  $p \rightarrow H$ ,  $V \rightarrow M$ , не обосновывая это тем, что  $H$  выступает в качестве обобщенной силы, а  $M$  – в качестве сопряженной с  $H$  обобщенной координаты.

**4. Заключение.** Из изложенного выше следует, что метод аналогий в термодинамике действительно является достаточно продуктивным. Однако при его применении необходимо тщательно анализировать и сравнивать системы-аналоги. В противном случае возможны явно ошибочные результаты и парадоксы. Как правило, такого рода ошибки связаны с неверными знаками величин, фигурирующих в соотношениях термодинамики сложных систем.

**Список литературы**

1. Френкель Я.И. Метод аналогий в физике. // Френкель Я.И. на заре новой физики Л.: Наука, 1970. С.259-274.
2. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. М.: Энергия, 1970. 232 с.
3. Базаров И.П. Термодинамика. С.Пб.-М.-Краснодар: Лань, 2010, 377 с.
4. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. термодинамика. Статистическая физика и кинетика. М. Наука, 1977.
5. Квасников В.З. Сверхпроводимость и сверхтекучесть. М.: Просвещение, 1968. 152 с.
6. Тилли Д.Р., Тилли Дж. Сверхпроводимость и сверхтекучесть. М.: Мир, 1977. 304 с.

**ON SOME PARADOXES IN THERMODYNAMICS OF COMPLEX SYSTEMS**

**V. M. Samsonov**

Tver State University  
*Chair of Theoretical Physics*

It has been shown that formal in thermodynamics of complex systems may result in paradoxes and completely wrong results. The conclusion was illustrated by two examples: derivations of the stars equation of the ideal paramagnetic and of the Rhutgers equation for the heat capacity discontinuity at the superconductive transition.

**Keywords:** *thermodynamics of complex systems, ideal paramagnetic, superconductive transition.*

**Об авторе:**

САМСОНОВ Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: [samsonoff@inbox.ru](mailto:samsonoff@inbox.ru);

